

⑯日本国特許庁(JP)

⑰特許出願公開

⑱公開特許公報(A)

昭61-36170

⑲Int.Cl.

C 04 B 35/46  
H 01 B 3/12  
// H 01 G 4/12

識別記号

府内整理番号

⑳公開 昭和61年(1986)2月20日

7412-4G  
6794-5E  
2112-5E

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

㉑発明の名称 誘電体磁器組成物及びその製造法

㉒特 願 昭59-157001

㉓出 願 昭59(1984)7月27日

㉔発明者 池田 雅昭 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内

㉔発明者 佐藤 純 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内

㉔発明者 伊東 洋児 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内

㉔出願人 テイーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉔代理人 弁理士 山谷 晃榮

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

誘電体磁器組成物及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 組成式が



で示される組成物において、 $x$ 、 $y$ 及び $a$ 、 $b$ が下記の範囲にあることを特徴とする非還元性の誘電体磁器組成物。

$$0.10 \leq x \leq 3.000 (\text{mol\%})$$

$$0.010 \leq y \leq 2.000 (\text{mol\%})$$

$$0.990 \leq \frac{a+b+x/100}{(1+x/100)} \leq 1.020$$

2.  $(BaO)_a \cdot TiO_2$ と  $(SrO)_b \cdot TiO_2$ を別々に合成した後、微粉碎し、これ等を用いて所定の組成物に混合し、所定の形状に成型して中性又は還元性雰囲気中で焼成することを特徴とする、組成式が  $(BaO)_a \cdot TiO_2 + x(SrO)_b \cdot TiO_2 + yMnO$  であつ

て、 $x$ 、 $y$ 及び $a$ 、 $b$ が下記の範囲にあることを特徴とする非還元性の誘電体磁器組成物の製造法。

$$0.10 \leq x \leq 3.000 (\text{mol\%})$$

$$0.010 \leq y \leq 2.000 (\text{mol\%})$$

$$0.990 \leq \frac{a+b+x/100}{(1+x/100)} \leq 1.020$$

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は非還元性誘電体磁器組成物に係り、特に高誘電率でかつ誘電率の温度変化が少く、誘電体損失が小さく、比抵抗の高い特性を有する誘電体磁器組成物に係る。

[従来技術]

例えばチタン酸バリウムにニオブ酸コバルト、又はタンタル、サマリウム、又はスズ酸ビスマス、ジルコン酸ビスマスとタンタル、ニオブ等を添加することにより、高誘電率でかつその誘電率の温度変化が少く、損失の小さい誘電体磁器組成物を得られている。これ等の誘電体材料を使用するこ

により小型で大容量の積層セラミック・コンデンサを製造することができる。そしてこのようにして製造された積層セラミック・コンデンサは通信機、電子計算機、テレビ受像機等においてIC回路素子等に広く使用されている。

従来、積層セラミック・コンデンサを製造する方法は大別して印刷法およびシート法がある。前者の方法によれば誘電体のスラリーを作つたのちこれを例えればスクリーン印刷により所定形に印刷し、乾燥後その上に電極ペーストを印刷し、この電極ペーストが乾燥したのちに次の誘電体スラリーを印刷するという方法を繰返すことにより誘電体層と内部電極層を積層するものである。そして後者の方法によれば誘電体シートを例えればドクターブレード法で作成し、その上に電極ペーストを印刷し、これを複数枚積み重ねて熱圧着し、積層化する。このようにして適当な方法により積層化したもの自然空気中で1250℃～1400℃で焼成して焼結体を作り、内部電極と導通する外部引出電極をこれに焼付けることにより積層セラミ

ック・コンデンサを得ていた。

この場合、コンデンサの電極となる内部電極と誘電体を同時に焼成するため、内部電極の材料としては誘電体が焼結する温度内で電極が形成できること、および自然空気中で上記の温度に加熱しても酸化したりあるいは誘電体と反応しないことが必要であり、このためにこれらの条件を満すものとして白金やパラジウムなどの貴金属が主に使用されていた。しかしながらこれらの貴金属は非常に安定ではあるが、高価であつて積層セラミック・コンデンサのコストに占める割合が20～50%程度と非常に大きく、そのコストアップの最大の原因になつていた。

このような問題に対処するために、安価な卑金属を電極として使用する試みが従来から行われている。しかしながら卑金属としてニッケルを使用すれば、ニッケルは酸化性空気中で加熱されたときに酸化し、誘電体と反応して電極形成が不可能となる。それ故ニッケルの酸化を防止するため中性あるいは還元性空気中で焼成することに

3

4

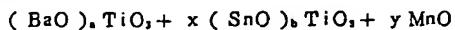
なるが、今度は誘電体材料が還元され、比抵抗が非常に低いものになつてコンデンサ用誘電体材料として使用できない。

#### [発明が解決しようとする問題点]

本発明は、前記の如き、中性あるいは還元性空気中で焼成したとき還元されて比抵抗が非常に低いものとなりコンデンサ用の誘電体材料としては使用できないという問題点を解決するものである。

#### [問題点を解決するための手段]

前記の問題点を解決するため、本発明では、組成式が



で示される組成物において、a, b, 及びx, yが次の範囲、すなわち

$$0.10 \leq x \leq 3.00 \text{モル\%}, \quad 0.010 < y < 20.00 \text{モル\%},$$

$$0.990 \leq (a+b+x/100)/(1+x/100) \leq 1.020$$

の範囲にある組成の誘電体磁器組成物を提供するものである。

#### [実施例]

本発明の一実施例について説明する。

出発原料として  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $TiO_2$  を用い、仮焼成後の組成が各々、  $(BaO)_aTiO_3$ ,  $(SrO)_bTiO_3$  となるよう  $BaCO_3$  と  $TiO_2$ ,  $SrCO_3$  と  $TiO_2$  を別々に秤量して混合せしめ、脱水乾燥後 1000～1240℃で 2 時間保持して仮焼せしめ、その後の仮焼成体を微粉砕して  $(BaO)_aTiO_3$ ,  $(SrO)_bTiO_3$  の微粉末を得た。これ等の微粉末と  $Mn_2O_3$  を最終的焼結後に第 1 表に示す組成になる様に混合せしめ、脱水、乾燥して粉末とした。

このようにして得られた粉末に適当量の有機バインダーを加え、  $16.5 \phi \times 0.6 \text{mm}$  の円板に加圧成型した。これをジルコニア板の上にのせ匣鉢の中に入れて 500℃まで自然空気中で有機バインダーを焼成し、その後  $N_2$  中で 1250℃～1350℃で 2 時間焼成した。このようにして得たサンプルに In-Ga 電極を塗布して誘電率 ( $\epsilon_r$ )、誘電体損失 ( $\tan \delta \%$ ) (測定周波数 1 KHz), 絶縁抵抗 (IR,  $\Omega \cdot cm$ ) および 125℃で絶縁抵抗 (IR,  $\Omega \cdot cm$ ) をそれぞれ測定したところ第 1 表に示す如き値が

5

6

得られた。なお第1表における $x$ ,  $y$ , 及び $a$ ,  
 $b$ は上記組成式における $x$ ,  $y$ ,  $a$ ,  $b$ を示す。

以下余白

## 明細書の記述(内容に変更なし)

第1表-1

試 料 番 号	x (モル%)	y (モル%)	$\frac{a+b \cdot x}{1+x/100} \cdot 100$	焼成温度 (°C)	$\epsilon_0$ (%)	$t_{\text{an}} \delta$ ( $\Omega \cdot \text{mm}$ )	IR (25°C)		IR (125°C)		$\Delta C/C$ (125°C) (%)	焼 結 性
							IR (-55°C) (%)	IR (-55°C) ( $\Omega \cdot \text{mm}$ )	IR (125°C) (%)	IR (125°C) ( $\Omega \cdot \text{mm}$ )		
* 1 0 0 1.000 1400 1.77 5.3×10 <sup>4</sup> — — — —												
* 2 1.0 0.5 * 1360 3230 12.3 0.8×10 <sup>11</sup> 0.4×10 <sup>10</sup> -3.6.0 +5.6.0 良												
* 3 3.2.3 0 * 3100 12.0 1.0×10 <sup>9</sup> 0.3×10 <sup>10</sup> -1.0.0 +2.4.0 *												
* 4 * 0 1.010 * 3000 4.0 1.0×10 <sup>11</sup> 0.8×10 <sup>10</sup> -5.0 +6.0.0 良												
* 5 5.0.0 0.25 * 1320 2000 6.0 1.0×10 <sup>11</sup> 9.8×10 <sup>9</sup> +2.3.3 -6.5 良												
* 6 1.0.0 0.02 0.970 * — 3.0×10 <sup>3</sup> — — — —												
7 8.0.1 3.0.0 1.000 * 2700 0.5 1.0×10 <sup>11</sup> 2.8×10 <sup>9</sup> -1.3.0 -1.1.0 *												
8 3.0.0 1.8.0 * * 1500 0.0 1.0×10 <sup>11</sup> 0.1×10 <sup>10</sup> +1.5.0 -1.8.0 *												
* 9 * 2.5.0 * * 1100 * 0.5×10 <sup>11</sup> 0.5×10 <sup>9</sup> +2.0.0 -2.5.0 *												
10 8.0.1 3.0.0 1.005 * 2500 0.4 1.0×10 <sup>11</sup> 3.0×10 <sup>9</sup> -1.0.0 -1.2.0 *												
11 * * 1.010 * 2200 * 0.6×10 <sup>11</sup> 2.5×10 <sup>9</sup> -7.0 -1.5.0 *												
12 * * 1.015 * 2000 * 0.4×10 <sup>11</sup> 4.0×10 <sup>9</sup> -2.0 -1.8.0 *												
13 0.1.5 * 1.000 * 2100 0.7 1.0×10 <sup>11</sup> 2.6×10 <sup>9</sup> -1.4.0 +1.3.0 *												
* 14 0.0.8 0.5.0 * * 3000 8.0 0.7×10 <sup>11</sup> 0.3×10 <sup>10</sup> -3.2.0 +4.0.0 *												
15 2.0.0 0.25 1.010 * 4000 0.1 5.2×10 <sup>11</sup> 1.4×10 <sup>11</sup> -2.0.0 -2.0.0 *												
16 2.5.0 * * 3500 * 5.0×10 <sup>11</sup> 1.3×10 <sup>11</sup> +5.0 * *												
17 4.0.0 0.1.0 * * 2600 0.4 5.0×10 <sup>11</sup> 0.4×10 <sup>11</sup> -0.1.0 +1.0.0 *												

## 明細出力結果(引数に応じなし)

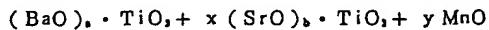
第1表-2

試料 No.	x (モル%)	y (モル%)	$\frac{a+b \cdot x}{1+x} / 100$	焼成温度 (°C)	$\epsilon_a$ (%)	$\tan \delta$ (%)	IR(25°C)	IR(125°C)	$\Delta C/C$ (-55°C) (%)	$\Delta C/C$ (125°C) (%)	焼 結 性
							IR(25°C) (Ω・cm)	IR(125°C) (Ω・cm)	$\Delta C/C$ (-55°C) (%)	$\Delta C/C$ (125°C) (%)	
18	4.00	0.05	1.010	1320	2700	0.4	$5.2 \times 10^{11}$	$0.6 \times 10^{11}$	+1.00	+1.300	良
19	*	0.02	*	*	2800	0.8	$8.0 \times 10^{11}$	$0.8 \times 10^{11}$	+2.000	+2.000	*
* 20	*	0.005	*	1360	3400	2.0	$1.0 \times 10^{11}$	$1.2 \times 10^{11}$	-4.80	+70.0	悪
* 21	*	0.20	0.985	1320	*	3.0	$1.0 \times 10^9$	$1.2 \times 10^9$	-	-	良
22	*	3.00	0.990	*	2300	0.6	$4.8 \times 10^{11}$	$0.4 \times 10^{11}$	-1.30	+2.0	*
23	*	*	0.995	*	2600	0.5	$4.2 \times 10^{11}$	$0.3 \times 10^{11}$	-9.0	*	*
24	*	*	1.000	*	2500	0.3	$5.3 \times 10^{11}$	$0.5 \times 10^{11}$	-1.20	+5.0	*
25	*	*	1.005	*	2700	*	$5.6 \times 10^{11}$	$0.8 \times 10^{11}$	-5.0	+1.0	*
26	*	*	1.010	*	*	*	$4.4 \times 10^{11}$	$0.6 \times 10^{11}$	+4.0	*	*
27	*	*	1.015	1340	2100	0.2	$3.2 \times 10^{11}$	$0.4 \times 10^{11}$	+1.20	+1.50	*
* 28	*	*	1.025	1400	1800	*	$2.8 \times 10^{11}$	$0.2 \times 10^{11}$	+18.0	+2.00	悪
29	0.80	*	1.000	1320	3200	1.0	$0.8 \times 10^{11}$	$1.4 \times 10^{10}$	-1.5	+1.8	良
30	3.23	*	1.010	*	2100	0.3	$1.0 \times 10^{11}$	$0.9 \times 10^{10}$	+5	+1.4	*
31	3.00	7.00	*	*	2000	*	$2.0 \times 10^{11}$	$0.4 \times 10^{10}$	-8.5	+2.00	*
32	3.23	0.5	*	*	2800	0.4	$4.8 \times 10^{11}$	$0.4 \times 10^{11}$	-6.0	+8.0	*
* 33	4.00	0.25	1.030	1400	2.3	$1.0 \times 10^{11}$	$0.2 \times 10^{11}$	+14.0	+5.0	悪	

この第1表において\*印の付与されているものは本発明の範囲外のものであり、本発明の実施例のものと比較のため提示した。

第1表より明らかに如く、本発明のものは比誘電率が約1500～4000と高く、125℃から155℃における比誘電率の変化率が小さく、 $\tan \delta$ は0.1～1.0%と小さな値を示している。又、常温及び125℃における絶縁抵抗も高い値を示している事が分る。

かかる特徴のある誘電体磁器組成物は、組成式が



で示される組成物において、a, b及びx, yが  
 $0.10 \leq x \leq 3.000$  (mol%)

$$0.010 \leq y \leq 2.000$$
 (mol%)

$0.990 \leq (a+b+x/100)/(1+x/100) \leq 1.020$  の範囲にある組成により得られる。

なおaとbは $0.990 \leq a \leq 1.030$ ,  $0.990 \leq b \leq 1.030$ の範囲にあることが好適である。

次にこのような本発明の各数値限定の理由につ

10

成しても、誘電率が高く、誘電率の温度変化が少く、誘電体損失が小さく、また絶縁抵抗が高く、したがつて高信頼性の誘電体磁器組成物を得る事ができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

添付図面は本発明における試料No.7, 9, 12の比誘電率及び誘電体損失の温度特性図である。

特許出願人 ティーディーケイ株式会社

代理人 弁理士 山谷 肇

いて説明する。 $x$ が0.10 mol%以下では誘電率の温度変化が大きくなり、焼結性が低下する。3.0 mol%を超えると、これまた誘電率の温度変化が大きくなる。 $y$ が0.010 mol%以下では $\tan \delta$ が大きくなり、焼結性が低下する。2.0 mol%を超えると誘電率が低下し、又、125℃での絶縁抵抗が低くなる。 $(a+b+x/100)/(1+x/100)$ が0.990以下では絶縁抵抗が低下する。1.020を超すと焼結性が悪くなる。

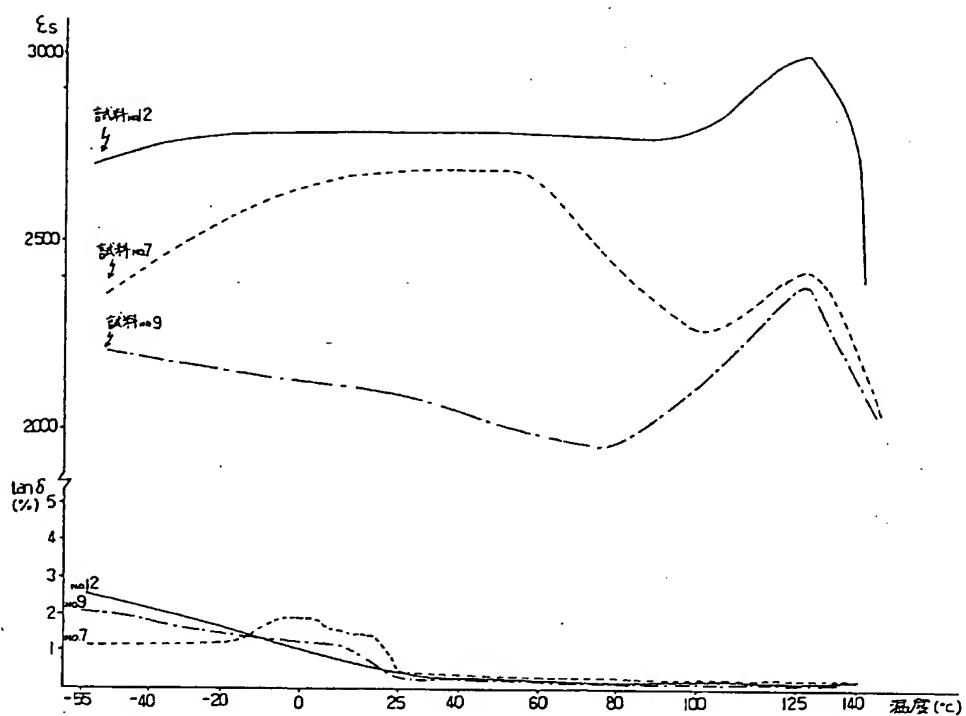
また添付図面に本発明の実施例である第1表の試料No.7, 9, 12における比誘電率ε<sub>r</sub>および誘電体損失 $\tan \delta$ に対する温度特性図を示す、これにより明らかに如く、これらのものの温度変化が通常の使用範囲ではあまり大きくなことがわかる。

なお上記実施例ではBa, Srは炭酸塩、MnはMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiはTiO<sub>2</sub>を用いたが、もちろん他の形のものでも本発明で使用できることは明らかである。

#### 〔効果〕

本発明によれば、中性又は還元性雰囲気中で焼

11



## 第1頁の続き

②発明者 佐藤 博幸 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内  
 ②発明者 井手口 順一 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内

## 手続補正書(方式)

昭和59年12月4日

特許庁長官 志賀 学 殿



## 1. 事件の表示

昭和59年特許願第157001号

## 2. 発明の名称

誘電体磁器組成物及びその製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋一丁目13番1号

名称 (306) ティーディーケイ株式会社

代表者 大成 寛

## 4. 代理人

住所 東京都千代田区神田淡路町1丁目19番8号

千代田ビル

氏名 (8329) 弁理士 山谷 皓栄



## 5. 補正命令の日付 昭和59年7月11日

発送日 昭和59年11月27日

## 6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

## 7. 補正の内容

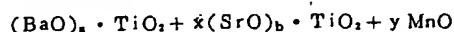
願書に最初に添付した明細書第8頁～第9頁  
の净書・別紙のとおり (内容に変更なし)



## 補正の内容

## 1. 明細書第1頁第5行～第2頁第5行の特許請求の範囲を下記の通り全文補正する。

## 「1. 組成式が



で示される組成物において、x, y 及び a, b  
が下記の範囲にあることを特徴とする非還元性  
の誘電体磁器組成物。

$$0.10 \leq x \leq 3.00 (mol\%)$$

$$0.010 \leq y \leq 2.00 (mol\%)$$

$$0.990 \leq \frac{a + b + x/100}{(1 + x/100)} \leq 1.020$$

2.  $(BaO)_a \cdot TiO_2$  と  $(SrO)_b \cdot TiO_2$  を別々に合  
成した後、微粉砕し、これ等を用いて所定の組  
成物に混和し、所定の形状に成型して中性又は  
還元性雰囲気中で焼成することを特徴とする。  
組成式が  $(BaO)_a \cdot TiO_2 + x(SrO)_b \cdot TiO_2 + y MnO$   
であつて、x, y 及び a, b が下記の範囲にあ  
ることを特徴とする非還元性の誘電体磁器組成

## 手続補正書(自発)

昭和60年3月29日

特許庁長官 志賀 学 殿



## 1. 事件の表示 昭和59年特許願第157001号

## 2. 発明の名称 誘電体磁器組成物及びその製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋一丁目13番1号

氏名 ティーディーケイ株式会社

代表者 大成 寛

## 4. 代理人

住所 東京都千代田区神田淡路町1丁目19番8号  
千代田ビル

氏名 (8329) 弁理士 山谷 皓栄



## 5. 補正により増加する発明の数 なし

## 6. 補正の対象 明細中の特許請求の範囲

発明の詳細な説明の各欄

## 7. 補正の内容 別紙の通り

方式 小島



## 物の製造法。

$$0.10 \leq x \leq 3.00 (mol\%)$$

$$0.010 \leq y \leq 2.00 (mol\%)$$

$$0.990 \leq \frac{a + b + x/100}{(1 + x/100)} \leq 1.020$$

## 2. 同第5頁第13行を下記の通り補正する。

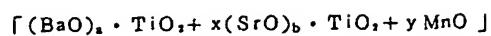
3. 同第6頁第3行の「 $(BaO)_a \cdot TiO_2 , (SrO)_b \cdot TiO_2$ 」を下記の通り補正する。4. 同頁第7行の「 $(BaO)_a \cdot TiO_2 , (SrO)_b \cdot TiO_2$ 」  
を下記の通り補正する。

## 5. 同第8頁第1表-1を次頁の通り補正する。

第1表-1

試料 No.	x (±% )	y (±% )	a+b x/100 1+y/100	焼成温度 (°C)	$\epsilon_a$	$\epsilon_b$ (%)	IR(25°C)	IR(125°C)	△ C/C (-55°C) (%)	△ C/C (125°C) (%)
							(Ω・cm)	(Ω・cm)	(%)	(%)
* 1 0 0 1.000 1400 1800 17.7 5.3×10 <sup>4</sup> — — —										
* 2 1.0 0.5 1.360 3230 12.3 0.8×10 <sup>11</sup> 0.4×10 <sup>10</sup> -3.6.0 +5.6.0 良										
* 3 3.2.3 0 3100 12.0 1.0×10 <sup>9</sup> 0.3×10 <sup>9</sup> -1.0.0 +2.4.0 *										
* 4 * 0 1.010 * 3000 4.0 1.0×10 <sup>11</sup> 0.8×10 <sup>10</sup> -5.0 +6.0.0 悪										
* 5 5.0.0 0.2.5 * 1320 2000 6.0 1.0×10 <sup>11</sup> 9.8×10 <sup>10</sup> +2.3.3 -6.5 良										
* 6 1.0.0 0.0.2 0.970 * — 3.0×10 <sup>9</sup> — — —										
7 8.0.1 3.0.0 1.000 * 2700 0.5 1.0×10 <sup>11</sup> 2.8×10 <sup>10</sup> -1.3.0 -1.0 *										
8 3.0.0 1.8.0 * * 1500 0.0 1.0×10 <sup>12</sup> 0.1×10 <sup>10</sup> +1.5.0 -1.8.0 *										
* 9 * 2.5.0 * 1100 * 0.5×10 <sup>11</sup> 0.5×10 <sup>9</sup> +2.0.0 -2.5.0 *										
10 8.0.1 3.0.0 1.005 * 2500 0.4 1.0×10 <sup>11</sup> 3.0×10 <sup>10</sup> -1.0.0 -1.2.0 *										
11 * * 1.010 * 2200 * 0.6×10 <sup>12</sup> 2.5×10 <sup>10</sup> -7.0 -1.5.0 *										
12 * * 1.015 * 2000 * 0.4×10 <sup>11</sup> 4.0×10 <sup>10</sup> -2.0 -1.8.0 *										
13 0.1.5 * 1.000 * 2100 0.7 1.0×10 <sup>11</sup> 2.6×10 <sup>10</sup> -1.4.0 +1.3.0 *										
* 14 0.0.8 0.5.0 * 3000 8.0 0.7×10 <sup>11</sup> 0.3×10 <sup>10</sup> -3.2.0 +4.0.0 *										
15 2.0.0 0.2.5 1.010 * 4000 0.1 5.2×10 <sup>11</sup> 1.4×10 <sup>11</sup> -2.0.0 -2.0.0 *										
16 2.5.0 * * 3500 * 5.0×10 <sup>11</sup> 1.3×10 <sup>11</sup> +5.0 * *										
17 4.0.0 0.1.0 * * 2600 0.4 5.0×10 <sup>11</sup> 0.4×10 <sup>11</sup> -0.1.0 +1.0.0 *										

6. 同第10頁第12行を下記の通り全文補正する。



以上